

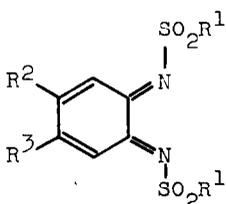
CYCLOADDITIONEN VON FULVENEN MIT O-BENZOCHINON-DIIMINEN

W.Friedrichsen* und H.-G.Oeser

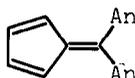
Institut für Organische Chemie, D-2300 Kiel

(Received in Germany 6 March 1975; received in UK for publication 24 March 1975)

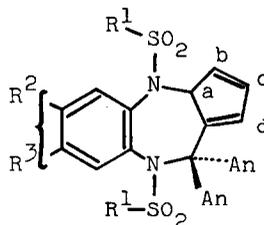
O-Benzochinon-diimine (1)¹ können als Heterodiene²) mit Fulvenen sowohl [6+4]- als auch [2+4]-Cycloaddukte (Typ 2 bzw. 5) bilden^{3,4}). Bei diesen



1a, b, c, d, e



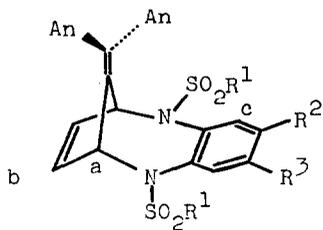
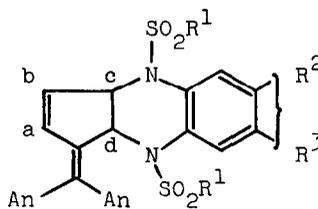
2



3a, b, c

a: R¹=C₆H₅, R²=R³=CH₃; b: R¹=C₆H₅, R²=Cl, R³=H; c: R¹=C₆H₅, R²=CH₃, R³=H;
d: R¹=C₆H₅, R²=R³=Cl; e: R¹=C₆H₄(p-NO₂), R²=R³=CH₃; An=C₆H₄(p-OCH₃)

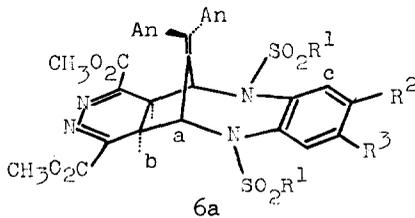
Umsetzungen schien, wie wir jetzt gefunden haben, das 6,6-Bis(p-methoxyphenyl) fulven (2) insofern eine bemerkenswerte Sonderstellung einzunehmen, als beim Umsatz mit 1a-e (Bzl., RT) die [4+4]-Addukte 4a-e⁵) entstehen. In der Tabelle 1 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten, die zu der angegebenen Strukturzuordnung geführt haben, zusammengestellt. Wie man aus den NMR-Spektren von 4a und 4e erkennt, sind die Verbindungen sowohl im Fulven- als auch im Diimin-teil spiegelsymmetrisch. Im UV-Spektrum erscheint der 1,1-Bis(p-methoxyphenyl) äthylenchromophor an der erwarteten Stelle⁶). Die olefinische Doppelbindung läßt sich in 4a einerseits durch Hydrierung zu 4a-H₂ (Pd/C, Essigester; farbl. Krist. vom Schmp. 214°C; UV[CH₂Cl₂]: 267(20000); NMR[CDCl₃]: 1.58-2.58(mit einem scharfen s bei 2.19[CH₃], 10 H), 3.78(s, 6 H, OCH₃), 4.83(m, 2 H), 6.65 (s, 8 H, An-H), 7.21(s, 2 H), 7.3-7.85(m, 10 H)), andererseits durch eine Diels-Alder-Reaktion mit 3,6-Bis-methoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrazin^{7,8}) in Diäthyl-äther⁹) zu 6a (farbl. Krist. vom Schmp. 176°C; IR[KBr]: 1735 cm⁻¹; NMR[CDCl₃]: 2.15(s, 6 H, CH₃), 3.60(s, 6 H, CO₂CH₃), 3.78(s, 6 H, OCH₃), 3.97(br.s¹⁰), 2 H, H(b)), 5.13(br.s¹⁰), 2 H, H(a)), 6.63(s, 8 H, An-H), 7.18(s, 2 H, H(c)),

4a-e5a-eTabelle 1: Spektroskopische Daten der Verbindungen 4a-e

Verbindung <u>4</u> (Schmp.)	UV; λ [nm] (ϵ) (Lösungsmittel)	NMR in CDCl_3 , δ in ppm
<u>a</u> (164°C)	267 (24000), 232 (33400) (CH_2Cl_2)	2.14 (s, 6 H, CH_3), 3.78 (s, 6 H, OCH_3), 5.17 (t, 2 H, H(a), $J=1.5$ Hz), 6.60 (t, 2 H, H(b), $J=1.5$ Hz), 6.70 (s, 8 H, An-H), 7.20 (s, 2 H, H(c)), 7.35-7.75 (m, 10 H)
<u>b</u> (142°C)	265 (23900), 257 (25200) (CH_3CN)	3.81 (s, 6 H, OCH_3), 5.21 (m, 2 H, H(a)), 6.68 (m, 2 H, H(b)), 6.71 (s, 4 H), 6.73 (s, 4 H), 7.0-7.8 (m, 13 H)
<u>c</u> (163°C)	265 (23100) (CH_3CN)	2.24 (s, 3 H, CH_3), 3.79 (s, 6 H, OCH_3), 5.18 (m, 2 H, H(a)), 6.63 (m, 2 H, H(b)), 6.71 (s, 8 H), 7.26-7.8 (m, 13 H)
<u>d</u> (-) ^{a)}	- ^{a)}	3.88 (s, 6 H, OCH_3), 5.22 (m, 2 H, H(a)) ^{a)}
<u>e</u> (150°C)	255 (36700) (CH_3CN)	2.20 (s, 6 H, CH_3), 3.80 (s, 6 H, OCH_3), 5.14 (t, 2 H, H(a), $J=1.5$ Hz), 6.63 (t, 2 H, H(b), $J=1.5$ Hz), 6.71 (s, 8 H, An-H), 7.09 (s, 2 H, H(c)), 7.66 (d, 4 H, $J=8.8$ Hz), 8.20 (d, 4 H, $J=8.8$ Hz)

a) Wegen einer schnellen Folgereaktion (s. unten) waren die fehlenden Daten nicht exakt bestimmbar.

7.3-8.0 (m, 10 H) nachweisen.

6a

Offensichtlich sind jedoch die Verbindungen 4 nicht die Primärprodukte der Reaktion. Wie wir fanden, entsteht aus 1a mit 2 bei 0°C (CH₂Cl₂, 15 min, anschließend nach Zusatz von Diäthyläther bei -70°C kristallisieren lassen) das [π6+π4]-Addukt 3a (farbl. Krist. vom Schmp. 136°C[Z]; NMR[CDCl₃]: 2.08(s, CH₃), 2.15(s, CH₃), 3.81(s, OCH₃), 3.88(s, OCH₃), 4.41(m, 1 H, H(a)), 5.79(m, 1 H, H(d)), 5.93(m, 1 H, H(b)), 6.31(m, 1 H, H(c))¹²⁾); 3b und 3c konnten wegen der schnell verlaufenden Umlagerung zu 4b und 4c nicht isoliert, sondern lediglich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (3b: 3.83(s, OCH₃), 3.86(s, OCH₃), 4.46(m, H(a)); 3c: 2.21(s, CH₃), 3.83(s, OCH₃), 3.88(s, OCH₃), 4.48(m, H(a)), 5.82(m, H(d)), 5.94(m, H(b)), 6.27(m, H(c))¹²⁾). 3d und 3e wurden auch NMR-spektroskopisch nicht aufgefunden.

Die Verbindungen 4 sind nun ihrerseits auch nicht stabil, sondern lagern sich bereits bei Raumtemperatur in einer formal [1,3]-sigmatropen Verschiebung¹³⁾ nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1.Ordnung in die cis-verknüpften [π2+π4]-Addukte 5 um. Führt man mit 5a (Ausb.:quant.; Schmp. 187°C; UV[CH₃CN]: 255 (25700), 295(19700)¹⁴⁾; NMR[CDCl₃]¹⁵⁾: 2.07(s, CH₃), 2.18(s, CH₃), 3.73(s, OCH₃), 3.86(s, OCH₃), 5.52-5.71(m, 2 H), 6.1-6.4(m, 2 H), 6.5-8.0(m, 20 H)) unter Zusatz von Pr(fod)₃ LIS-Messungen¹⁷⁾ durch, so werden die komplexen Multipletts aufgespalten. Man erhält mit 3.4 mg Pr(fod)₃: 4.96(dd, 1 H, H(c), J_{cd}=8.3 Hz, J_{cb}=2.5 Hz), 5.35(dd, 1 H, H(b), J_{ba}=6.0 Hz, J_{bc}=2.5 Hz), 5.97(d, 1 H, H(d), J_{dc}=8.3 Hz), 6.04(d, 1 H, H(a), J_{ab}=6.0 Hz)). Auf Zusatz von weiteren 6.0 mg Pr(fod)₃ werden diese Signale zu 4.44, 5.15, 5.69 und 5.94 ppm verschoben. Die Kopplungskonstante J_{cd}=8.3 Hz stützt die angegebene cis-Verknüpfung.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit 4→5 ist, wie man aus den Werten der Tabelle 2 erkennen kann, nur geringfügig von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Es ist jedoch noch offen, ob es sich hier - wie auch bei den Umlagerungen 3→4¹⁸⁾ - um pericyclische Reaktionen mit nur wenig polarem Übergangszustand handelt.

Tabelle 2: RG-Konstanten der Umlagerung 4→5 (bei 30.0°C)

Verbindung <u>4</u>	Lösungsmittel	k·10 ⁶ [sec ⁻¹]
<u>a</u>	Benzol	6.6
<u>a</u>	CH ₂ Cl ₂	15.6
<u>a</u>	CHCl ₃	7.5 ^{a)}
<u>a</u>	CH ₃ CN	20.8
<u>b</u>	CHCl ₃	58.1
<u>c</u>	CHCl ₃	9.0
<u>e</u>	CHCl ₃	34.1

a) Mit lgk=f(1/T) (r=-0.9997) wurde erhalten: ΔH[‡]=21.6 kcal/mol und ΔS[‡]=-10.7 cal/grad·mol

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sachmitteln.

Literatur und Anmerkungen

1. Übersicht: R.Adams und W.Reifschneider, Bull.Soc.Chim.France 1958, 23.
2. 1,4-Cycloaddition Reactions (J.Hamer, Edt.), Academic Press, N.Y. 1967.
3. W.Friedrichsen, H.-G.Oeser und Regine Schmidt, Tetrahedron Lett. 1974, 2827.
4. W.Friedrichsen und H.-G.Oeser, Tetrahedron Lett. 1974, 4373.
5. Für alle neu beschriebenen Verbindungen wurden zufriedenstellende C,H- und/oder Heteroelementanalysen erhalten.
6. UV des 1,1-Bis(p-methoxyphenyl)äthylens: 258 nm (16300).
7. M.Avram, I.G.Dinulescu, E.Marica und C.D.Nenitzescu, Chem.Ber. 95, 2248 (1962).
8. Darstellung: a. J.Sauer, A.Mielert, D.Lang und D.Peter, Chem.Ber. 98, 1435 (1965); b. G.Heinrichs, Dissertation Universität München 1968.
9. W.Dittmar, Dissertation Universität München 1970.
10. Wie man am Dreidingmodell erkennen kann, beträgt der Diederwinkel zwischen H(a) und H(b) ca. 94°; aus diesem Grunde und wegen der elektronegativen Substituenten¹¹⁾ ist eine minimale Kopplung zu erwarten. Die angegebene Stereochemie beruht auf dieser Beobachtung.
11. H.Günther, NMR - Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
12. Die hier gegebene Zuordnung entspricht der bei Analogverbindungen⁴⁾ durch 100-MHz-Spektren und Entkopplung durchgeführten Analyse. Wir danken Herrn Dr. Lutz-F. Tietze von der Universität Münster für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Spektren.
13. N.D.Epiotis, Angew.Chem. 86, 825 (1974).
14. T.Holm, Acta Chem.Scand. 17, 2437 (1963).
15. 38.0 mg in 490 mg CDCl₃.
16. Auch für 5b-e stimmen die spektroskopischen Daten mit den angegebenen Strukturen und mit denen bereits früher beschriebenen Verbindungen⁴⁾ überein.
17. a. NMR - Shift Reagents (R.E.Sievers, Edt.), Academic Press, N.Y. 1973;
b. A.F.Cockerill, G.L.O.Davies, R.C.Harden und D.M.Rackham, Chem.Rev. 73, 553 (1973).
18. Inzwischen wurde zumindest ein Fall bekannt, bei dem in einer Folgereaktion aus einer Verbindung des Typs 3 eine offenkettige Zwischenstufe durchlaufen wird: W.Friedrichsen und H.-G.Oeser, unveröffentlicht.